

Relazione scientifica

Short-Term Mobility Program

Periodo: 16 Maggio – 10 Luglio /2009

presso : Advanced Industrial Science and Technology – Research Institute of Instrumentation Frontier (AIST-RIIF) , Tsukuba (Japan)

Proponente: *Dott. Roberto Cristiano*, CNR - Istituto di Cibernetica "E. Caianiello" Pozzuoli (NA), Dirigente di ricerca

Fruitore: *Alessandro Casaburi*, Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello" – Università degli Studi di Salerno / Dottorando con associatura presso CNR - ICIB

L'attività svolta presso il "Research Institute of Instrumentation Frontier dell'Advanced Industrial Science and Technology (AIST) di Tsukuba (Japan)" sotto la supervisione del Prof. Masataka Ohkubo è stata mirata allo studio delle proprietà di una nuova configurazione di rivelatori superconduttori, denominata *parallel Superconducting StripLine Detectors (SSLD)*, che si intende utilizzare in spettrometria di massa risolta in tempo di volo (TOF-MS). I SSLDs sono nanostrips di materiale superconduttore polarizzate in corrente al di sotto del valore della loro corrente critica. Quando una molecola impatta su di esse si crea una regione normale trasversale e quindi una frazione della strip diventa resistiva. Parte della corrente viene temporaneamente deviata sul carico di lettura generando un impulso di tensione e quindi il segnale. In seguito, la strip torna a essere superconduttiva e il detector è pronto per rivelare un'altra molecola. Nelle applicazioni di spettrometria di massa, le strips utilizzate sono larghe 500 – 1000 nm e lunghe ~ cm. La geometria comunemente usata è quella di una singola e lunga strip a forma di meandro (*meander SSLD*) per coprire aree sufficientemente grandi. A differenza dei rivelatori a semiconduttori comunemente utilizzati (Multi Channel Plate) negli spettrometri, i meander SSLDs così come tutti i rivelatori superconduttori consentono la rivelazione di masse superiori ai 100 kDa con un'efficienza prossima al 100%. Questo permetterebbe di utilizzare la TOF-MS per la diagnostica di molecole molto grandi e strutture complesse di enorme interesse nell'ambito biologico/medico. I *meander SSLDs* risolvono anche i due principali svantaggi presentati dagli altri tipi rivelatori criogenici (Superconducting Tunnel Junction, Transition Edge Sensor) utilizzati per la TOF-MS: temperature di refrigerazione troppo basse (~ 0.2 mK), velocità di rivelazione troppo lente (~ μ s). Infatti, i SSLDs possono operare alla temperatura $T = 5$ K ($T/T_c < 0.5$ per il NbN) ed hanno velocità di risposta comparabili con quelli dei migliori MCP ($\tau < 1$ ns). Una delle principali limitazioni di tali rivelatori con configurazione a meandro così come per gli altri rivelatori superconduttori, però, è costituita dalla loro piccola copertura di area (~ 200 x 200 μ m²). Tale limite è imposto dall'impossibilità di aumentare la lunghezza dei meandri senza che aumenti anche la loro induttanza cinetica L_k e quindi il rise time (tempo di salita del segnale di risposta) e il fall time del rivelatore (tempo di reset). Infatti $\tau_{rise} = L_k/(R_D+Z)$ e $\tau_{fall} = L_k/Z$ con $L_k \propto$ lunghezza, Z è il carico di lettura (in genere 50 Ω dell'oscilloscopio) e R_D è la resistenza della regione normale che si forma dopo che la molecola ha colpito la strip. Il rise time ed il fall time del detector sono molto importanti perché il primo è legato alla risoluzione di massa e il secondo al massimo count rate dello spettrometro. D'altra parte aumentare l'efficienza geometrica del detector è necessario perché significa aumentare il numero di eventi rivelati per unità di tempo e quindi ottenere spettri in tempi di misura ragionevoli ($t < 1$ h) con un numero di conteggi tale da avere errori statistici sulla massa possibilmente inferiore al limite di separazione dello spettrometro.

Recentemente è stata utilizzata con successo una nuova geometria per gli SSLDs, proposta dall'Istituto di Cibernetica e dal Dipartimento di Fisica "E. R. Caianiello" dell'Università di Salerno. Nella nuova geometria le M strips dei meander SSLDs vengono configurate in un numero B di blocchi connessi in serie ciascuno avente N strip lines in parallelo con $M = B \times N$. In questo modo l'induttanza totale del dispositivo scala con il numero di strips in parallelo $L_{Parallel} = (B/N) \times L_{single\ strip} = L_{Meander}/N^2$ riducendo il response time rispetto a quello di un meandro. Tale configurazione permette di aumentare l'area di rivelazione senza aumentare il response time, semplicemente configurando il detector con il giusto rapporto B/N .

Durante un precedente periodo di permanenza presso l'AIST-RIIF (13 Ottobre–20 Dicembre 2008) è stato realizzato con successo un SSLDs in configurazione parallela di 200 x 200 μ m² avente impulsi con rise time $\tau_{rise} = 400$ ps e fall time $\tau_{fall} = 500$ ps in risposta a molecole di Lysozyme (MW = 14.305 kDa) accelerate a $V=17.5$ kV. Il SSLDs in parallelo è stato realizzato utilizzando un film di Nb con spessore $d = 40$ nm patternato con 39 blocchi connessi in serie ciascuno avente 5 strips in parallelo. La larghezza delle strips era di 0.8 μ m e la spaziatura tra esse di 0.2 μ m per un filling factor dell'80%. Confrontando tale detector con un *meander SSLD*, avente stessa area 200 x

200 μm^2 e stesso spessore di Nb ma filling factor del 50 %, è risultato che il rapporto tra i rise times e fall times erano rispettivamente $\tau_{rise}^M / \tau_{rise}^P = 26$ e $\tau_{fall}^M / \tau_{fall}^P = 52$. Il rapporto sperimentale dei fall time è in buon accordo con quello teorico calcolato considerando che l'induttanza cinetica scala proporzionalmente con N .

In seguito a questi risultati incoraggianti e pubblicati (ref.) si è pianificato un secondo periodo di permanenza (10 Maggio – 16 Luglio) all'AIST-RIIF per sviluppare e testare una seconda generazione di SSLDs in parallelo che avessero aree di rivelazione pari a $1 \times 1 \text{ mm}^2$ e response time totale inferiore a 1 – 2 ns.

A questo scopo sono stati fabbricati in Italia, presso l'ICIB-CNR di Pozzuoli, films di NbN con spessori di 9 nm, 20 nm e 40 nm. Si è scelto di usare films NbN per comparare i risultati con quelli già ottenuti con films di Nb. Inoltre, utilizzando films con diverso spessore è possibile investigare gli effetti che esso ha sull'induttanza cinetica (response time) e sulla dinamica di risposta del rivelatore (Efficienza di rivelazione).

Durante la prima fase delle attività si è proceduto allo sviluppo del design dei singoli dispositivi stimando che, per avere un response time ragionevolmente piccolo per un area di $1 \times 1 \text{ mm}^2$, un buon compromesso tra il numero B di blocchi in serie e N di strips in parallelo in ciascuno di essi è $B = 65$ con $N = 10$ e $B = 138$ con $N = 5$. La stima è stata fatta per strips larghe $1 \mu\text{m}$ e spaziatura tra esse di $0.6 \mu\text{m}$ (filling factor totale = 63 %). Per aumentare il rate di successo durante la fase di scrittura mediante litografia a fascio elettronico (EBL) si è realizzato un design complessivo con area totale $5 \times 5 \text{ mm}^2$ che comprendeva 4 SSLDs, 2 con $B = 65$ con $N = 10$ e 2 con $B = 138$ ed $N = 5$.

Successivamente, si è passati alla messa a punto del processo di EBL utilizzando un resist positivo. Per la scrittura con fascio elettronico si è ottenuto un valore ottimale per la corrente di fascio di 0.2 nA con un exposure time di $0.5 \mu\text{s}$, il tutto ottimizzato per lo spessore di resist di 200 nm. Il tempo di scrittura dell'intero chip è di circa 13 ore. Dopo la scrittura, il campione veniva sviluppato per 5 minuti e successivamente per l'etching si utilizzava la tecnica Reactive Ion Etching con gas di processo CF_4 ad un potenza di 60 W per 3 minuti. I chips realizzati erano montati su appositi chip carriers forniti di una CoPlanar Waveguide (CPW) per trasmettere con alta efficienza segnali molto veloci ($\sim 100 \text{ ps}$). I singoli dispositivi sono stati collegati elettricamente alle CPW tramite ultrasonic wire bonding. Su tutti i chip carriers sono state montate resistenze di shunt SMD di 50Ω in parallelo con i dispositivi per limitare il fenomeno di thermal runaway. I chip carriers erano alloggiati in un criostato ad He liquido e prima del raffreddamento venivano misurate le resistenze dei dispositivi a temperatura ambiente $R_{T=300\text{K}}$. Quando la temperatura raggiungeva $T_{\text{work}} = 4.2\text{K}$ si acquisivano le caratteristiche corrente - tensione dei dispositivi transiti nello stato superconduttore per ricavare i valori delle correnti critiche I_C e delle correnti di ritorno I_R . Si intende per corrente di ritorno il minimo valore di corrente al di sotto del quale il dispositivo torna ad essere superconduttore. I valori misurati sono riportati nella tabella 1.

Tabella 1

NbN film thickness	N	$R_{T=300\text{K}} (\text{k}\Omega)$	$I_C (\text{mA})$	$I_R (\text{mA})$
	parallel strips in a block			
$d = 40 \text{ nm}$	10	205	30	4
	5	823	7	0.9
$d = 20 \text{ nm}$	10	365	12.8	2.5

	5	1415	7	1
$d = 9 \text{ nm}$	10	784	1.15	0.4

I valori riportati in tabella 1 sono quelli relativi ai dispositivi “migliori” scelti per essere misurati sotto bombardamento molecolare. Il rapporto delle resistenze a temperatura ambiente per i dispositivi sullo stesso chip con 5 e 10 strips in parallelo dovrebbe scalare come $R_{10}/R_5 = 0.25$ in buon accordo con quanto osservato nella tabella. Tuttavia, osservando le correnti critiche per i dispositivi sul chip $d = 40 \text{ nm}$ s'intuisce che nel dispositivo con 5 strips in parallelo almeno 2 strips in qualche blocco sono interrotte. Questo non incide sul response time del detector ma solo sulla corrente critica misurata che sarà circa il 60 % di quella reale, a scapito della corrente massima di bias utilizzabile e quindi dell'efficienza di rivelazione. Per quanto riguarda l'andamento delle resistenze al variare dello spessore dei films ed a parità di geometria del dispositivo, il rapporto dovrebbe scalare come $R_N^d / R_N^{d/2} = 0.5$, anche questo in ragionevole accordo con i valori della tabella 1. Al diminuire dello spessore del film di NbN la temperatura critica diminuisce e quindi la corrente critica diminuisce più velocemente dell'andamento lineare aspettato, fino ad avere un brusco crollo per spessori molto piccoli, come osservato per il campione con spessore 9 nm. L'andamento della temperatura critica in funzione dello spessore dipende fortemente dalla qualità dei films di NbN realizzati.

Dopo l'analisi preliminare dei risultati, i dispositivi sono stati testati sotto bombardamento di molecole di Lysozyme aventi massa $MW = 14.305 \text{ kDa}$. A tale scopo si è utilizzato uno spettrometro Matrix Assisted Desorption Laser Ionization – TOF (MALDI – TOF) in uso dal gruppo del Prof. Ohkubo, modificato per l'utilizzo di rivelatori criogenici. Le molecole venivano accelerate con un potenziale statico di $V = 17.5 \text{ kV}$ e lasciate in volo libero nel tubo di volo per una lunghezza di $L = 1.135 \text{ m}$. Il criostato era collegato direttamente alla fine del tubo di volo dello spettrometro. I dispositivi erano collegati elettricamente all'esterno del criostato tramite cavi coassiali di ottone per trasmissione di segnali veloci (1-2 GHz). I segnali erano inviati prima ad un amplificatore con bandwidth 10 kHz - 2GHz e fattore di amplificazione 40 dB e successivamente ad uno oscilloscopio per l'osservazione diretta degli impulsi o ad un TDC per l'acquisizione degli spettri di massa. Le proprietà temporali degli impulsi osservati sono riassunte nella tabella 2.

Tabella 2

NbN films thickness	N parallel strips in a block	Rise time	Fall time
		τ_{rise} (ps)	τ_{fall} (ns)
$d = 40 \text{ nm}$	10	350	1.3
	5	600	4.8
$d = 20 \text{ nm}$	10	400	2.2
	5	750	8

$d = 9 \text{ nm}$	10	500	8
	5	---	---

Le misure sono state eseguite polarizzando tutti i dispositivi con una corrente di bias I_B compresa nel range $50\% < I_B / I_C < 60\%$. Infatti, questa rappresentava la massima corrente oltre la quale i dispositivi non erano più in grado di resettarsi dopo la rivelazione di una molecola (corrente di latching). L'induttanza cinetica totale dei dispositivi è pari a $L_k = (B/N) \times L_s$ con L_s induttanza cinetica della singola strip. Quindi, per i dispositivi aventi lo stesso spessore di NbN il rapporto tra i fall times di quelli con 5 e con 10 strips in parallelo vale $\tau_{\text{fall},10} / \tau_{\text{fall},5} = L_{10} / L_5 \sim 0.25$, in discreto accordo con quanto osservato nella tabella 2. I rise times, invece, dipendono anche da R_D che include la dinamica di formazione e l'evoluzione temporale della regione normale che si enuclea durante l'evento di rivelazione. Tale parametro è molto difficile da valutare teoricamente ma si può ipotizzare che sia numericamente uguale per i due dispositivi. In quest'approssimazione il rapporto tra i rise times per i dispositivi sullo stesso chip con 10 e 5 strips in parallelo vale $\tau_{\text{rise},5}^d / \tau_{\text{rise},10}^d = 4$, non in accordo con quanto osservato sperimentalmente $\tau_{\text{rise},5}^d / \tau_{\text{rise},10}^d \approx 1.7-1.8$ (vedi tabella 2). Probabilmente la dinamica di formazione ed evoluzione della regione normale è legata strettamente all'induttanza cinetica del dispositivo e nella formula $\tau_{\text{rise}} = L_k / (R_D + Z)$ bisogna considerare non R_D ma l'impedenza complessiva dovuta al parallelo tra R_D e l'induttanza cinetica del detector: $Z_D = R_D // (B/N) \times L_s$. Il dato interessante comunque è che tutti i rise times misurati sono minori di 1 ns che costituisce il limite inferiore del potere risolutivo dei migliori spettrometri di massa attualmente utilizzati. L'andamento dei fall times per i diversi chip, invece, riflette la dipendenza dell'induttanza cinetica al variare dello spessore. Tale dipendenza è intrinsecamente connessa alla qualità dei films di NbN fabbricati.

Utilizzando un Time Digital Converter (TDC) è stato possibile acquisire spettri di massa per i dispositivi con i differenti spessori al variare della corrente di polarizzazione nel range $27\% < I_B / I_C < 58\%$, per investigare l'andamento dell'efficienza di rivelazione. In figura 1 sono mostrati i risultati di tali misure.

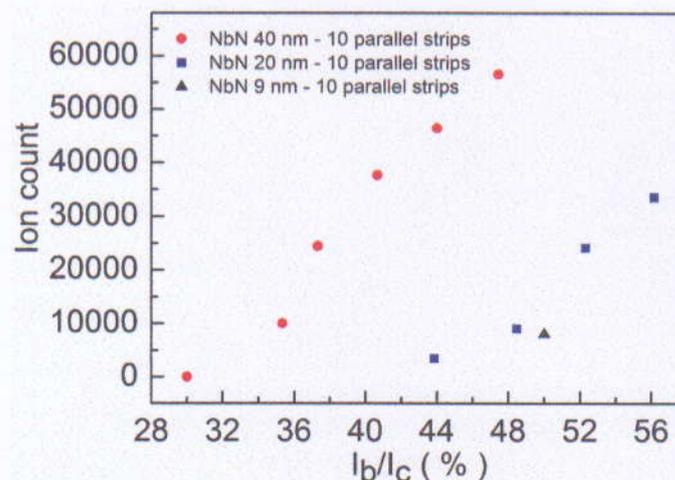


Figura 1- Andamenti del conteggio di ioni in funzione della corrente di bias, relativi ai dispositivi con spessori di 40nm, 20 nm e 9 nm; tutti e tre i dispositivi hanno blocchi con N=10 strips in parallelo.

L'efficienza di rivelazione in funzione della corrente di bias ha un andamento quasi lineare fino ad un certo valore di I_B / I_C e poi comincia a curvare verso il basso per valori più piccoli di corrente fino a diventare prossima 0 in un range del 10 % dal valore di curvatura. Per i differenti spessori di NbN sembra che i valori ai quali l'efficienza di rivelazione devia dall'andamento lineare siano diversi e lo stesso vale anche per i valori di corrente di bias ai quali l'efficienza è 0 (detector insensibile alle molecole). In particolare, questi valori diminuiscono all'aumentare degli spessori in maniera del tutto inaspettata. La differenza tra questi valori sembra essere più marcata tra i campioni con spessori di 40 nm e 20 nm rispetto invece a quella osservata tra i campioni di 20 nm e 9 nm. Anche i valori assoluti dei conteggi, in maniera non intuitiva, crescono all'aumentare dello spessore. Bisogna considerare, comunque, che il range di correnti investigato è limitato e che una più chiara interpretazione dei dati si può avere soltanto estendendo tale range. Inoltre sembra che la massima corrente di bias utilizzabile (corrente di latching) diminuisca all'aumentare dello spessore dei campioni. Comunque, dai risultati ottenuti si evince che il parallel SSLDs con spessore di 40 nm consente di ottenere spettri con una buona statistica anche utilizzando correnti di bias molto basse ($I_B / I_C < 50\%$). Il migliore risultato ottenuto da questi esperimenti, infatti, è proprio quello relativo al dispositivo con spessore 40 nm e con N=10 strips in parallelo che ha permesso di ottenere lo spettro mostrato in figura 2 (b) con impulsi di risposta aventi un response time $\tau^{FWHM}_{response} = 1.4$ ns ($\tau_{rise} = 350$ ps e $\tau_{fall} = 1.3$ ns, vedi figura 2 (a)).

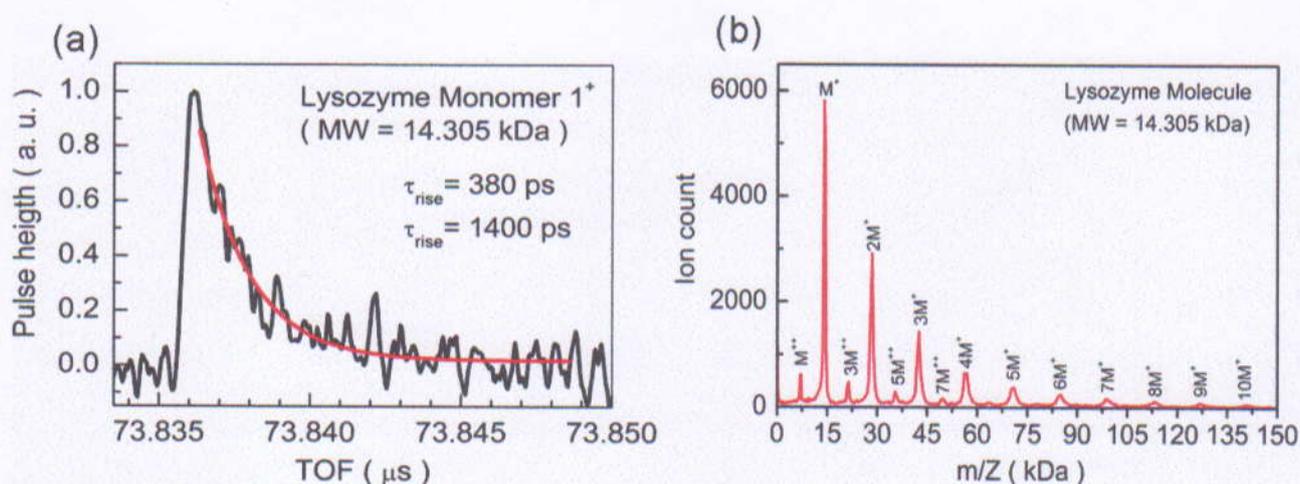


Figura 2 – (a) Tipico impulso di risposta per singola molecola di Lysozyme con carica ionica pari a 1 accelerata con potenziale statico $V = 17.5$ kV. La linea rossa rappresenta il fit esponenziale da cui è stato ricavato il valore di τ_{rise} (b) spettro di massa acquisito con molecole di Lysozyme, M si riferisce al numero di molecole agglomerate e il simbolo + alla carica ionica totale.

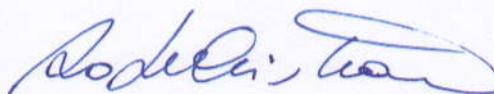
Tale dispositivo consente l'acquisizione di spettri TOF con una risoluzione temporale inferiore al potere risolutivo degli spettrometri TOF attualmente utilizzati e può lavorare fino ad un repetition rate pari a ~ 700 MHz. Lo spettro è stato acquisito in 28 minuti, l'altezza massima di picco è di circa 6000 conteggi con un rapporto segnale rumore pari a $SNR = 80$. Tale risultato è superiore a qualsiasi altro tipo di rivelatore criogenico mai realizzato per TOF-MS. Si noti inoltre che è stato possibile rivelare tranquillamente ioni con massa pari a $MW = 143$ kDa relativi ad agglomerati di 10 molecole di Lysozyme con carica ionica totale pari a 1. La differente altezza tra i picchi nello spettro è da imputare alla probabilità di ionizzazione nella tecnica MALDI e non all'efficienza del rivelatore in funzione della massa. Quanto detto è possibile verificarlo comparando lo spettro di

figura 2 (b) con uno qualsiasi acquisito con altri rivelatori criogenici come TES o STJ che sicuramente hanno un'efficienza di rivelazione prossima al 100% e indipendente dalla massa.

In conclusione sono stati realizzati con successo rivelatori SSLDs con configurazione parallela aventi un'area di $1 \times 1 \text{ mm}^2$ e response time totale $\tau_{\text{response}} = 1.4 \text{ ns}$ (FWHM) per la rivelazione di molecole con massa superiore ai 100 kDa accelerate ad energie dell'ordine dei keV. È stato confermato che l'induttanza cinetica governa il response time di tali detectors e che la configurazione in parallelo riduce il suo valore di un fattore N^2 (N è pari al numero di strips in parallelo). L'efficienza di rivelazione di tali dispositivi, nel range di correnti di bias $27\% < I_B / I_C < 58\%$, ha mostrato avere un andamento simile per i tre spessori investigati ma con fattori di scala dipendenti dallo spessore. In particolare il numero di conteggi a parità di I_B / I_C aumenta all'aumentare dello spessore mentre la corrente di latching diminuisce. Tale studio ha mostrato che lavorare con spessori di NbN più grandi conviene per avere spettri con numero di conteggi più elevati a correnti di bias più piccole e contemporaneamente avere response time più veloci. In conclusione, da quanto osservato è possibile prevedere che la configurazione in parallelo permetterà di realizzare detectors di singolo pixel di $3 \times 3 \text{ mm}^2$ con response time inferiori al 1 ns sia attraverso l'aumento dello spessore dei film di NbN sia aumentando il numero N di strip in parallelo nei singoli blocchi. Inoltre, attraverso array di singoli pixels, sarà possibile raggiungere le dimensioni di 1 cm^2 (come per gli MCP) per permettere di fare TOF-MS ad alta risoluzione / efficienza con molecole aventi massa fino ad oltre 1 MDa.

Pozzuoli, 14/07/2009

Il Proponente del Programma



Dott. Roberto Cristiano

Il fruitore del Programma



Alessandro Casaburi